

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

eq US 5691084

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08111238 A

(43) Date of publication of application: 30 . 04 . 96

(51) Int. Cl. H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/58

(21) Application number: 07084844

(22) Date of filing: 15 . 03 . 95

(30) Priority: 19 . 03 . 94 JP 06 74320  
15 . 08 . 94 JP 06214219

(71) Applicant: HITACHI MAXELL LTD

(72) Inventor: KITA FUSAJI  
AZUMAGUCHI MASAHARU  
MURAKAMI KOJI  
KAWAKAMI AKIRA

(54) SECONDARY BATTERY WITH ORGANIC ELECTROLYTIC SOLUTION

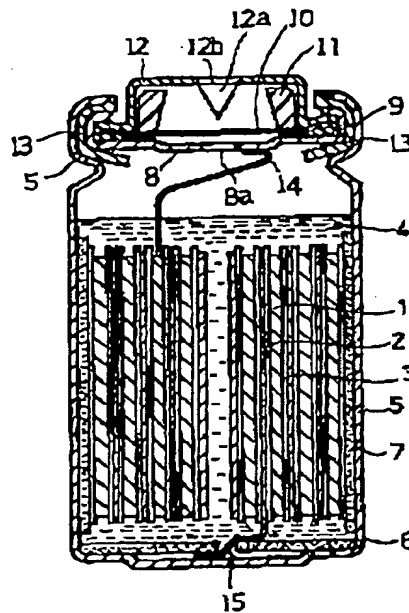
organic electrolytic solution excellent in the battery performance and having a high storage performance.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

PURPOSE: To provide a secondary battery which includes an organic electrolytic solution chiefly containing triester of phosphoric acid as main solvent, has a negative electrode consisting of a carbon material, and presents excellent battery performance and enhanced safety and storage performance.

CONSTITUTION: A negative electrode 2 is chiefly composed of a carbon material such as graphite which can be doped with lithium ions and be dedoped and is embodied in a shape using an electricity collecting material as a core. A carbonaceous precursor for a negative electrode active material is subjected to a surface processing, and the ratio of the peak intensity  $I_{135}$  around 135eV of phosphorus in XPS analysis of the surface condition to the total  $I_C$  of peak intensity around 284-289eV of carbon is ranged between 0.05-1.0. Triester of phosphoric acid is used as the main solvent of the electrolytic solution 4. Thereby reactions of the negative electrode with the solvent is inhibited and increment of the internal resistance is suppressed, which permits achievement of a secondary battery with



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-111238

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	D			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-84844

(22) 出願日 平成7年(1995)3月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-74320

(32) 優先日 平6(1994)3月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-214219

(32) 優先日 平6(1994)8月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 東口 雅治

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 村上 幸治

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

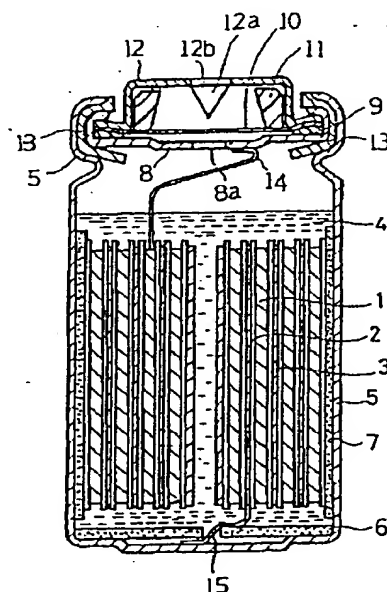
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 安全性および貯蔵性の改良された、電池性能にすぐれる有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 有機電解液電池の構成要素として、正極1と、炭素材料を用いた負極2と、リン酸トリエステルを主溶媒とした有機電解液4とを備えてなり、とくに、負極表面のXPS分析の炭素の285 eV付近のピーク強度 ( $I_{285}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{285} / I_c$  が1.0以下である構成、また負極表面のXPS分析のリンの135 eV付近のピーク強度 ( $I_{135}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{135} / I_c$  が0.05以上で、かつこの比が負極内部の上記同様の比より大きい構成、さらには有機電解液に二酸化炭素を溶解させてなる構成を、それぞれ好ましき態様とする。



1: 正極 2: 負極  
3: セパレータ 4: 有機電解液  
5: 電池ケース

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および有機電解液を有する有機電解液二次電池において、有機電解液の主溶媒としてリン酸トリエステルを用い、かつ負極が炭素材料を構成要素とすることを特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項2】 リン酸トリエステルがリン酸トリアルキルである請求項1に記載の有機電解液二次電池。

【請求項3】 負極表面のXPS分析の炭素の285 eV付近のピーク強度 ( $I_{285}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{285}/I_c$  が1.0以下である請求項1に記載の有機電解液二次電池。

【請求項4】 負極表面のXPS分析のリンの135 eV付近のピーク強度 ( $I_{135}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{135}/I_c$  が0.05以上で、かつこの比が負極内部の上記同様の比より大きい請求項1に記載の有機電解液二次電池。

【請求項5】 有機電解液の溶媒としてリン酸トリエステルとともに誘電率30以上のエステルを用いてなる請求項1に記載の有機電解液二次電池。

【請求項6】 有機電解液に二酸化炭素を溶解させてなる請求項1～5のいずれかに記載の有機電解液二次電池。

【請求項7】 二酸化炭素の溶解量が0.03モル/リットル以上である請求項6に記載の有機電解液二次電池。

【請求項8】 有機電解液の溶媒が誘電率30以上のエステルを1～10体積%含有してなる請求項6に記載の有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、安全性および貯蔵性の改良された、電池性能にすぐれる有機電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機電解液二次電池は、電解液の溶媒に有機溶媒を用いた二次電池であつて、この種の二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その需要がますます増える傾向にある。

【0003】 このような二次電池において、電解液の溶媒としては、これまで、1,2-ジメトキシエタンやプロピレンカーボネートなどの有機溶媒が用いられてきたが、1,2-ジメトキシエタンは危険物第4類に属し、引火点が低く、引火のおそれ大きいことから、最近では、電池の火災に対する安全性の面より、かかる可燃性溶媒を用いることは、好まれない状況になつてきている。

【0004】 一方、リン酸トリアルキルなどのリン酸トリエステルは、不燃性か、または難燃性（引火点が10

0℃以上）のために、有機電解液二次電池用の溶媒として、とくに望ましいものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、リン酸トリエステルを用いた電解液では、二酸化マンガンなどの活性な正極活物質に対して、リチウムないしその合金を負極として用いた場合に、負極リチウムと溶媒との反応が起こつて、内部抵抗が著しく増大し、電池性能が劣化してくるという貯蔵性の問題があつた。

【0006】 この発明は、上記従来の問題点を解決し、安全性および貯蔵性の改良された、電池性能にすぐれる有機電解液二次電池を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、有機電解液の主溶媒にリン酸トリエステルを用いる一方、負極にリチウムまたはその合金に代えて炭素材料を用いることにより、安全性および貯蔵性にすぐれた有機電解液二次電池が得られ、とくに炭素材料からなる負極を特定の表面状態としたり、電解液中に二酸化炭素を溶解させることにより、閉路電圧、リテンション（充電容量と放電容量との差）、放電容量などの電池性能にすぐれた上記二次電池が得られることを知り、この発明を完成するに至つた。

【0008】 すなわち、この発明は、正極、負極および有機電解液を有する有機電解液二次電池において、有機電解液の主溶媒としてリン酸トリエステルを用い、かつ負極が炭素材料を構成要素とすることを特徴とする有機電解液二次電池に係るものであり、とくに、負極表面のXPS分析の炭素の285 eV付近のピーク強度 ( $I_{285}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{285}/I_c$  が1.0以下である構成、また負極表面のXPS分析のリンの135 eV付近のピーク強度 ( $I_{135}$ ) と炭素の284 eVから289 eV付近のピーク強度の合計 ( $I_c$ ) の比  $I_{135}/I_c$  が0.05以上で、かつこの比が負極内部の上記同様の比より大きい構成、さらには有機電解液に二酸化炭素を溶解させてなる構成を、それぞれ好ましき態様としている。

## 【0009】

【発明の構成・作用】 この発明において、負極には、炭素材料を構成要素として、これに結着剤などを適宜加えたものを合剤とし、この合剤を銅箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。ここで、炭素材料としては、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよく、たとえば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

【0010】 このような炭素材料は、たとえば、重質

油、コールタール、ピッチ系繊維などを加熱処理して炭化し、微粉砕することによつて得られる。すなわち、上記の原料を加熱すると、温度の上昇とともに芳香環が形成されて縮合多環芳香環構造となり、これをさらに700℃以上に加熱して、一部が黒鉛類似構造となるまで処理したのち、粉砕し乾燥して、負極活物質前駆体として用いる。

【0011】この負極活物質前駆体は、(002)面の面間距離 $d_{002}$ が3.3Å以上、好ましくは3.35Å以上、最も好ましくは3.36Å以上で、上限が3.5Å以下、好ましくは3.45Å以下、より好ましくは3.4Å以下であるのがよい。また、C軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、30Å以上、好ましくは80Å以上、より好ましくは250Å以上で、上限が1,000Å以下、好ましくは500Å以下であるのがよい。平均粒径としては、8~15 $\mu\text{m}$ 、とくに10~13 $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、純度としては99.9%以上であるのが好ましい。

【0012】このような負極活物質前駆体の使用により、電解液の主溶媒としてリン酸トリエステルを用いた有機電解液二次電池の貯蔵性が改良されて、内部抵抗の経時的な増大が抑えられて、すぐれた電池性能が得られるが、この電池性能をさらに改良するため、この負極活物質前駆体またはこれを用いて前記負極形態にしたものに対し、さらに適宜の表面処理を施すのが望ましい。

【0013】表面処理の一例としては、上記の被処理物をカーボン処理液に浸漬し、その中でアルカリ金属イオンをドーブしたり、少量のLi元素と酸素元素やリン元素などが含まれる条件下で熱処理する方法が挙げられる。また、将来的には、炭素材料を合成する雰囲気を整えることにより、上記の処理を行わなくても所望の表面状態を得ることが可能になると考えられる。

【0014】ここでは、負極活物質前駆体を用いた負極をカーボン処理液中で処理する例について、説明する。カーボン処理液中における電解質の濃度としては、とくに限定されるものではないが、通常、カーボン処理液は、有機溶媒に電解質として金属塩を0.01~4モル/リットル、とくに0.5~1.5モル/リットル程度溶解させてなるものが好ましく用いられる。また、このカーボン処理液中に二酸化炭素を溶解させてなるものを用いると、負極表面と電解液との反応性がより抑えられた負極を形成できるので、好ましい。

【0015】処理液の溶媒には、たとえば、リン酸トリエステルと誘電率の高いエステルとの混合溶媒が好ましく用いられる。リン酸トリエステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチルなどのリン酸トリアルキルが、また誘電率の高いエステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどが、挙げられる。

【0016】また、処理液の電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$  などや、その他 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n-1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などがある。

【0017】このような表面処理を施すと、負極活物質前駆体の表面に存在していた水素結合(C-H)が減少し、 $\text{C}^*-\text{OR}$ 、 $\text{C}^*(=\text{O})-\text{OR}$ 、 $\text{C}^*-(\text{OR})$  ( $\text{OR}^+$ )、 $\text{C}^*=\text{O}$ などの官能基(ここで、 $\text{C}^*$ は負極表面の炭素原子を示し、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^+$ はH、炭素数1~10のアルキル基またはアルカリ金属である)が増え、その結果、負極の表面状態として、XPS分析の炭素の285eV付近のピーク強度( $I_{285}$ )と炭素の284eVから289eV付近のピーク強度の合計( $I_c$ )の比 $I_{285}/I_c$ が、1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.1以下となり、この場合、負極表面と電解液との反応性がさらに一層抑制されて、貯蔵性の向上により一段と好ましい結果が得られ、またより高い閉路電圧が得られるようになる。

【0018】また、処理液中にリン酸トリアルキルなどのリン系物質を含ませておくことにより、負極表面でのリン元素量が多くなり、その結果、負極の表面状態として、XPS分析のリンの135eV付近のピーク強度( $I_{135}$ )と炭素の284eVから289eV付近のピーク強度の合計( $I_c$ )の比 $I_{135}/I_c$ が0.05以上、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上で、かつこの比が負極内部の上記同様の比より大きくなり、この場合、貯蔵性の向上に加え、リテンション(充電容量と放電容量との差)が小さくなるという効果が得られる。

【0019】なお、負極表面の比 $I_{135}/I_c$ が、負極内部の上記同様の比、つまり2KeV、7~8 $\mu\text{A}$ のアルゴンイオンスパッタで10分間エッチングしたのちの負極内部の比 $I_{135}/I_c$ より大きくなる度合いは、負極表面の比 $I_{135}/I_c$ を1としたとき、負極内部の比 $I_{135}/I_c$ が0.95以下、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.7以下となる程度である。

【0020】この発明において、正極には、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、クロム酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガ酸化物などの金属酸化物、または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物、あるいはこれらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として、成形体に仕上げたものが用いられる。

【0021】この発明において、有機電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させることによつて調製される。有機

溶媒としては、一般式： $(RO)_3P=O$ （ただし、Rは有機基で、3個の有機基は同一であつても異なつていてもよい）で表されるリン酸トリエステル、好ましくはRが炭素数1～6のアルキル基であるリン酸トリアルキル、たとえば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチルなどが、主溶媒として用いられる。ここで、主溶媒とは、有機電解液の溶媒の全部がリン酸トリエステルであつてもよいし、また有機電解液の溶媒の大部分がリン酸トリエステルであつて、他の溶媒を一部併用してもよいという意味である。

【0022】他の有機溶媒を併用する場合、リン酸トリエステルは有機電解液の全溶媒中、40体積%以上、好ましくは60体積%以上、より好ましくは90体積%以上であるのがよい。リン酸トリエステルの占める割合が多いと、この溶媒の有する不燃性ないしは難燃性であるという特性が十分に発揮され、火災に対する安全性が向上する。一方、放電性能などを考えると、リン酸トリエステルに基づく火災に対する安全性が確保できる範囲内で、他の溶媒を併用するのが好ましい。

【0023】他の溶媒としては、誘電率30以上、とくに50以上のエステルが好ましい。この溶媒を用いると、電解質の溶解性の高い難燃性電解液が得られ、また負極の炭素材料表面と電解液との反応活性点がより低減される。すなわち、リン酸トリエステルと上記誘電率の高いエステルを併用すると、電解質の溶解性が向上し、伝導度も高くなり、容量も向上し、とくに負極にC軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が30Å以上、好ましくは80Å以上、とりわけ250Å以上であるような炭素材料を用いたときには、容量が著しく向上するため、望ましい。

【0024】このような誘電率の高いエステルとしては、炭素数2～10、好ましくは2～6のアルキレンカーボネートが用いられる。たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。これらの中でも、とくに環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましい。最も好ましいエステルは、エチレンカーボネートであり、その誘電率は95である。

【0025】これら誘電率の高いエステルは、放電性能の改善のために用いられるが、後述のように、電解液中に二酸化炭素を溶解させる場合は、この溶解によつて十分な高容量化が達成されるから、上記誘電率の高いエステルは、安全性を考慮した、できるだけ少ない量に抑えておくのが望ましい。すなわち、上記誘電率の高いエステルは、可燃性であるので、リン酸トリエステルとの併用にあたり、安全性の面から少ない方が好ましく、一般には、上記誘電率の高いエステルは電解液の全溶媒中10体積%以下が好ましく、より好ましくは5体積%以

下、さらに好ましくは3体積%以下である。これらの誘電率の高いエステルによる容量の向上は、上記エステルが電解液の全溶媒中1体積%以上になると現れるようになり、2体積%に達すると著しい向上がみられるようになる。

【0026】このように、有機電解液中に二酸化炭素を溶解させる場合は、上記の誘電率の高いエステルとリン酸トリエステルとの併用にあつて、誘電率の高いエステルは、電解液の全溶媒中1～10体積%、とくに2～5体積%、とりわけ2～3体積%であることが好ましい。また、リン酸トリエステルと誘電率の高いエステルの沸点の差は、150℃以下であることが好ましく、より好ましくは100℃以下、さらに好ましくは50℃以下、最も好ましくは10℃以下である。これは、可燃性のエステルと難燃性のリン酸トリエステルとが共沸した方が、エステルが引火しにくくなるからである。

【0027】このような誘電率の高いエステルのほかに、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなども併用できる。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒などを併用してもよい。ただし、これらの溶媒も、電解液の全溶媒中10体積%以下であることが好ましい。

【0028】電解液の電解質としては、たとえば、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$  ( $n \geq 2$ ) などが、単独または2種以上混合して用いられる。中でも、 $LiPF_6$  や  $LiC_4F_9SO_3$  は充放電特性が良好なため、好ましく用いられる。これら電解質の電解液中の濃度は、とくに限定されるものではないが、通常0.1～2モル/リットル、好ましくは0.4～1モル/リットル程度であるのがよい。

【0029】この発明において、このような有機電解液中に二酸化炭素を溶解させると、高容量化が達成されるので、とくに好ましい。これは、負極に炭素材料を用いたときでも、これと有機電解液の溶媒との反応がな起こり、その反応生成物によつて、充放電反応が阻害されたり、容量が低下する傾向がみられる。しかし、有機電解液に二酸化炭素を溶解させると、炭素材料の表面に有機・無機の炭酸塩やリン酸塩などの薄い複合膜が生成し、この複合膜により炭素材料と電解液の溶媒との反応が抑制され、しかもその複合膜が充放電反応に悪影響を及ぼさず、また容量の低下を引き起こさないため、正極材料、負極材料の有する能力を最大限に発揮させることができ、電池の容量を向上させるものと考えられる。

【0030】また、二酸化炭素の溶解は、正極活物質と

して  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの充電時の閉路電圧が  $\text{Li}$  基準で  $4\text{V}$  以上を示すリチウム複合酸化物を用いたときに、有効である。これらの正極活物質は高電圧であり、通常の条件では有機電解液が酸化され放電性能が低下するが、有機電解液中に耐酸化性のすぐれた二酸化炭素を溶解させると、二酸化炭素が正極表面での酸化による電解液の分解を抑制する。とくに  $\text{LiNiO}_2$  は他の金属酸化物より電解液との反応性面から使用できなかったが、このような  $\text{LiNiO}_2$  の場合でも有機電解液との反応が抑制されて、電池の高容量化が達成される。

【0031】有機電解液に溶解させる二酸化炭素の量としては、電池内の有機電解液に対して、 $0.03$  モル/リットル（有機電解液  $1$  リットルに対して二酸化炭素が  $0.03$  モル）以上が好ましく、より好ましくは  $0.1$  モル/リットル以上、さらに好ましくは  $0.3$  モル/リットル以上である。二酸化炭素の量が多いほど、炭素材料の反応活性をより安定して引き出し、また正極活物質の有機電解液への反応性を抑制するが、多くなりすぎると、有機電解液中から蒸発して、電池の内圧を高めて電池の破裂を引き起こす原因になる。したがって、電池ケースや封口部材の耐圧性を考慮すると、 $2$  モル/リットル以下であるのが好ましい。ここで、電池内に入れられて有機電解液中に溶解していない二酸化炭素も、有機電解液中で二酸化炭素が消費された場合や、低温にした場合には、有機電解液中に溶解していくので、実質的に溶解しているものとみなされる。

【0032】二酸化炭素を有機電解液に溶解させる方法としては、たとえば、有機電解液に二酸化炭素をバブリングする方法や、液化二酸化炭素を溶解させる方法などを採用できる。バブリングするときの二酸化炭素の圧力は高い方が好ましい。また、有機電解液と二酸化炭素を密閉加压容器に入れ、圧力をかけて二酸化炭素を有機電解液に溶解させる方法や、電池ケースにドライアイスを入れたのち、封口する方法などを採用できるが、必ずしもこれらによらなくともよい。

【0033】二酸化炭素溶解時の二酸化炭素分圧としては、 $0.5\text{Kg f/cm}^2$  以上が好ましく、 $1.0\text{Kg f/cm}^2$  以上がより好ましい。また、有機電解液の注入も二酸化炭素を含む乾燥雰囲気で行うのが好ましい。さらに、電解液注入時の有機電解液やその注入前の電池の温度は、 $10^\circ\text{C}$  以下であるのが好ましく、とくに  $-20^\circ\text{C}$  以下であるのが好ましい。ドライアイスや液化二酸化炭素を使用すると、これらを満足しやすいので、好ましい。また、ドライアイスを電池内に投入することも好ましい。この場合、有機電解液中には入れないようにし、セパレータの上などに置くのが好ましい。投入後は、 $1$  分以内に封口を行うのが好ましく、より好ましくは  $20$  秒以内、さらに好ましくは  $10$  秒以内である。

【0034】二酸化炭素を溶解後の有機電解液を電池ケ

ース内に注入する方法としては、たとえば、電池ケースおよび有機電解液を  $-20^\circ\text{C}$  以下に数時間冷却したのち、その冷却した有機電解液を冷却した電池ケースに注入する方法が採用できる。また、遠心分離機に電池ケースをセットし、有機電解液をすばやく注入する方法や、電池ケースを真空にしたのち有機電解液を注入する方法などを採用できるが、必ずしもこれらによらなくともよい。

【0035】この発明の有機電解液二次電池は、電池ケース内に、上記した正極と炭素材料を構成要素とする負極とをセパレータを介して対向配置させるとともに、リン酸トリエステルを主溶媒とした有機電解液を注入し、好ましくはこれに二酸化炭素を溶解させてなるものであつて、その電池形態としては、筒形、ボタン形、コイン形などの各種の形態が含まれるものである。

【0036】

【実施例】つぎに、この発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、この発明は、以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0037】実施例 1

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ （以下、NFBという）をリン酸トリメチルに溶解させたのち、プロピレンカーボネート（以下、PCという）を加えて混合することにより、PCとリン酸トリメチルとの体積比  $1:2$  の混合溶媒に NFB を  $0.6$  モル/リットル溶解させた有機電解液を調製した。

【0038】また、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )  $91$  重量部に黒鉛  $6$  重量部とポリフッ化ビニリデン  $3$  重量部とを加えて混合し、溶剤で分散させてスラリーにした。この正極合剤スラリーを、厚さ  $20\mu\text{m}$  の正極集電体のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥し、その後ローラープレス機により圧縮成形し、リード体の溶接を行い、帯状の正極を作製した。

【0039】別に、(002)面の面間距離  $d_{002}$  が  $3.43\text{\AA}$  であるコークス  $90$  重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン  $3$  重量部とを混合して負極合剤とし、これを溶剤で分散させてスラリーにした。この負極合剤スラリーを、負極集電体としての厚さが  $20\mu\text{m}$  の帯状の銅箔の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形したのち、リード体を溶接し、帯状の負極前駆体を作製した。

【0040】つぎに、負極前駆体の処理液を調製した。すなわち、まず、NFB をリン酸トリメチルに溶解させたのち、エチレンカーボネート（以下、ECという）を加えて混合することにより、ECとリン酸トリメチルとの体積比  $1:1$  の混合溶媒に NFB を  $0.6$  モル/リットル溶解させてなる処理液を調製した。ついで、負極前駆体の両側に上記の処理液を含浸させたポリプロピレン製のセパレータを介してリード体を圧着した  $\text{Li}$  フォイルで挟み込み、ポリプロピレン製のホルダーに入れ、負

極前駆体を正極、Li極を負極として、300mAで0Vまで電極の炭素材料単位重量あたり250mAh/g放電後、300mAで1.5Vまで充電させた。その後、分解し、負極前駆体をジメチルカーボネートで洗浄し、乾燥して、負極を作製した。

【0041】つぎに、上記の帯状正極を、厚さが25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して、上記シート状負極と重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体としたのち、外径15mmの有底円筒状の電池ケース内に充てんし、正極および負極のリード体の溶接を行ったのち、前記の有機電解液を電池ケース内に注入した。ついで、電池ケースの開口部を封口し、電池の予備充電を行い、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0042】図1は、この発明の電池の模式図であり、1は正極、2は負極である。なお、この図では、繁雑化をさけるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体などは図示していない。3はセパレータ、4は有機電解液である。

【0043】5はステンレス鋼製の電池ケースであり、負極端子を兼ねている。電池ケース5の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体6が配置され、また内周部にもポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体7が配置されている。正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状電極体や、有機電解液4などは、この電池ケース5内に収納されている。

【0044】8はステンレス鋼製の封口板で、中央部にガス通気孔8aが設けられている。9はポリプロピレン製の環状パッキング、10はチタン製の可撓性薄板である。11は環状のポリプロピレン製の熱変形部材で、温度によつて変形して、可撓性薄板10の破壊圧力を変える作用をする。

【0045】12はニッケルメッキを施した圧延鋼製の端子板で、切刃12aとガス排出孔12bとが設けられており、電池内部にガスが発生して内部圧力が上昇し、この上昇により可撓性薄板10が変形したときに、上記

切刃12aによつて可撓性薄板10を破壊し、電池内部のガスを上記ガス排出孔12bから電池外部に排出して、電池の破壊を防止できるように設計されている。

【0046】13は絶縁パッキング、14はリード体で、正極1と封口板8とを電氣的に接続しており、端子板12は封口板8との接触により正極端子として作用する。また、15は負極2と電池ケース5とを電氣的に接続するリード体である。

#### 【0047】実施例2

負極前駆体を処理する際に、放電電氣量を電極の炭素材料単位重量あたり210mAh/gとした以外は、実施例1と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0048】実施例3

負極前駆体を処理する際に、放電電氣量を電極の炭素材料単位重量あたり50mAh/gとした以外は、実施例1と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0049】実施例4

負極前駆体を処理せずにそのまま負極として用いた以外は、実施例1と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0050】比較例1

負極として、金属リチウム板を用いた以外は、実施例1と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0051】上記の実施例1～4および比較例1の筒形の有機電解液二次電池について、下記の要領で、貯蔵前後の内部抵抗の変化率を調べた。また、貯蔵試験後の電池の開路電圧(0.3Aの定電流を10ms通電したときの最小の放電電圧)を調べた。これらの結果は、後記の表1に示されるとおりであつた。

【0052】＜内部抵抗の変化率＞電池を、0.1Cで4.1Vまで充電したのち、80℃で10日間貯蔵し、貯蔵前後の1KHzのインピーダンスの変化を調べ、内部抵抗の変化率を、下記の式により算出して、電池性能の劣化を調べた。

貯蔵後の電池のインピーダンス(Ω, 1KHz)

内部抵抗の変化率＝

貯蔵前の電池のインピーダンス(Ω, 1KHz)

【0053】なお、表1には、参考のために、各例における負極炭素材料の $I_{285}$ 、 $I_c$ の比、すなわち、負極表面のXPS分析を行い、光電子スペクトルの炭素の285eV付近のピーク強度と284eVから289eV

付近のピーク強度の合計の比 $I_{285}/I_c$ を調べ、その結果を併記した。

#### 【0054】

【表1】



表1

	貯蔵後の閉路電圧 (V)	内部抵抗の変化率	$I_{286} / I_C$
実施例1	3.92	1.2	0.05
実施例2	3.80	1.3	0.17
実施例3	3.67	1.3	0.6
実施例4	3.23	1.4	5.0
比較例1	0.00以下	10.8	—

【0055】上記の表1から明らかなように、比較例1の有機電解液二次電池は、貯蔵後の内部抵抗が初期値に比べ約11倍もの高い値となるが、実施例1～4の各有機電解液二次電池は、貯蔵後の内部抵抗の上昇が2～4割程度と少なく、しかも高い閉路電圧をも備えている。また、実施例1～4の各有機電解液二次電池について、4Aを最大電流として4Vまでの過放電を行つたが、発火などを引き起こす電池は全くなく、安全性にすぐれていた。

#### 【0056】実施例5

NFBをリン酸トリメチルに溶解させたのち、ECを加えて混合し、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液、つまり、ECとリン酸トリメチルの体積比1：2の混合溶媒にNFBを0.5モル/リットル溶解させてなる溶液を調製し、これにさらに二酸化炭素を10分間バブリングして、カーボン処理液とした。この処理液中の二酸化炭素の溶解量は0.1モル/リットルであつた。

【0057】つぎに、負極活物質前駆体として、(002)面の面間距離 $d_{002}$ が3.43Å、C軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が32Å、平均粒径が12μm、純度が99%、Si含有率が10ppmの炭素90重量部を用意し、ポリフッ化ビニリデン10重量部を結着剤として、両者を混合して負極合剤としたのち、これをN-メチルピロリドンで分散してスラリー状にした。

【0058】このスラリー状負極合剤を、厚さが18μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形し、リード体を溶接して、帯状の電極体を作製した。この電極体を、前記のカーボン処理液中でLiを対極として48時間短絡させてリチウムをドーブし、つぎに、1.5V（対Li/Li<sup>+</sup>）の電圧を3日間かけて脱ドーブし、真空乾燥して、帯状の負極を得た。

【0059】この負極について、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液、つまり、ECとリン酸トリメチルの体積比1：2の混合溶媒にNFBを0.5モル/リットル溶解させてなる溶液に、二酸化炭素を10分間バブリングしたものを電解液（二酸化炭素の溶解量0.1モル/リッ

トル）として用い、モデルセルで評価したところ、負極の1サイクル目のリテンションは1.8%と少なかった。

【0060】別に、LiCoO<sub>2</sub> 91重量部に黒鉛6重量部とポリフッ化ビニリデン6重量部とを加えて混合し、N-メチルピロリドンで溶解してスラリーにした。この正極合剤スラリーを、厚さが20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形し、リード体の溶接を行い、帯状の正極を作製した。この正極に、厚さが25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して、前記の負極を重ね、渦巻状に巻回して、渦巻状電極体とした。

【0061】この渦巻状電極体を、外径15mm、高さ40mmの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行つたのち、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液に二酸化炭素を10分間バブリングしたものを電解液（二酸化炭素の溶解量0.1モル/リットル）として、この電解液を電池ケース内に注入した。なお、注入時は、電池ケースおよび電解液をドライアイスを用いて、-20～-40℃に冷却して、まわりを二酸化炭素乾燥雰囲気にしながらか電解液を注入した。しかるのち、常法にしたがつて、電池ケースの開口部を封口し、図1に示す構造の筒形の有機電解液二次電池を作製した。

#### 【0062】実施例6

負極活物質前駆体を用いて作製した帯状の電極体をカーボン処理液中でLiを対極として短絡させる時間を、3時間に変更した以外は、実施例5と同様に処理して、帯状の負極を得た。また、この帯状の負極を用いて、実施例5と同様の操作にて、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0063】なお、上記の帯状の負極について、実施例5と同様にして、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液に二酸化炭素を10分間バブリングした電解液（二酸化炭素の溶解量0.1モル/リットル）を用いて、モデルセルで評価したところ、負極の1サイクル目のリテンショ

ンは3%であつた。

#### 【0064】実施例7

負極活物質前駆体を用いて作製した帯状の電極体を、カーボン処理液中でLiを対極として短絡させるにあたり、カーボン処理液中に二酸化炭素をバブリングしなかつた以外は、実施例2と同様に処理して、帯状の負極を得た。また、この帯状の負極を用いて、電解液中に二酸化炭素をバブリングしなかつた以外は、実施例5と同様の操作にて、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0065】なお、上記の帯状の負極について、実施例5と同様にして、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液に二酸化炭素を10分間バブリングした電解液（二酸化炭素の溶解量0.1モル/リットル）を用いて、モデルセルで評価したところ、負極の1サイクル目のリテンションは4%であつた。

#### 【0066】実施例8

カーボン処理液中での処理を施した負極に代えて、未処理の負極を用いた以外は、実施例5と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。なお、未処理の負極につき、実施例5と同様にして、0.5モル/リットルのNFB/EC：リン酸トリメチル（体積比1：2）よりなる溶液に二酸化炭素を10分間バブリングした電解液（二酸化炭素の溶解量0.1モル/リットル）を用い

て、モデルセルで評価したところ、負極の1サイクル目のリテンションは21%、3サイクル目のリテンションは4%であつた。

【0067】上記の実施例5～8の各有機電解液二次電池について、0.1Cで電圧2.7～4.2Vの範囲で充放電させ、1サイクル目のリテンションを調べた。結果は、後記の表2に示されるとおりであつた。なお、リテンションは、下記の式：

$$\text{リテンション (\%)} = \left[ \frac{(\text{充電容量} - \text{放電容量})}{(\text{充電容量})} \right] \times 100$$

にしたがつて、求めたものである。

【0068】なおまた、表2には、参考のため、各例における負極炭素材料の $I_{285}/I_c$ の比を前記同様に調べ、その結果を併記した。また、各例における負極炭素材料の $I_{135}/I_c$ の比、すなわち、負極表面のXPS分析を行い、光電子スペクトルのリンの135eVのピーク強度と炭素の284eVから289eV付近のピーク強度の合計の比 $I_{135}/I_c$ を調べ、その結果も併記した。さらに、電極内部（2KeV、7～8μAのアルゴンイオンスパッタで10分間エッチング後）での上記同様の比 $I_{135}/I_c$ も調べ、その結果を併記した。

#### 【0069】

#### 【表2】

表2

	リテンション (%)	$I_{285}/I_c$	$I_{135}/I_c$	
			表 面	内 部
実施例5	8	0.06	0.25	0.16
実施例6	9	0.3	0.17	0.1
実施例7	12	0.3	0.17	0.1
実施例8	30	0.9	0.03	0.03

【0070】上記の表2の結果から明らかなように、負極炭素材料表面の $I_{135}/I_c$ の比を高く設定した実施例5～7の有機電解液二次電池は、上記比を低く設定した実施例8の電池に比べて、リテンションが小さく、二次電池としてよりすぐれた性能を備えているものであることがわかる。

#### 【0071】実施例9

リン酸トリメチルとECとを体積比98：2で混合し、この混合溶媒にNFBを1.0モル/リットル溶解させて、有機電解液を調製した。これに二酸化炭素をバブリングさせ、電解液中に二酸化炭素を分圧1Kgf/cm<sup>2</sup>で溶解させた。

【0072】これとは別に、LiNiO<sub>2</sub> 91重量部に導電助剤としてリン状黒鉛6重量部を混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデン3重量部とをN-メチルピ

ロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにした。この正極合剤スラリーを、70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いたのち、厚さが20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥した。その後、ローラープレス機により圧縮形成したのち、切断し、リード体の溶接を行つて、帯状の正極を作製した。

【0073】また、これとは別に、炭素材料（ただし、 $d_{002} = 3.37 \text{ \AA}$ 、 $L_c = 290 \text{ \AA}$ 、平均粒径=10μm、純度=99%）90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを、N-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを、70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いたのち、厚さが18μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥した。その後、ロ

ーラープレス機により圧縮形成したのち、切断し、リード体の溶接を行って、帯状の負極を作製した。

【0074】つぎに、前記の方法で作製した帯状の正極を、厚さが $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムを介して、上記の方法で作製した帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回して、渦巻状電極体としたのち、外径 $15\text{mm}$ の有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行つた。

【0075】この渦巻状電極体を充填した電池ケースと前記の二酸化炭素を溶解させた有機電解液を、ドライアイスで $-20\sim-40^{\circ}\text{C}$ に冷却し、二酸化炭素雰囲気を保ちながら、有機電解液を電池ケース内に注入し、有機電解液がセパレータなどに十分に浸透したのち、約 $0.02\text{g}$ のドライアイスを有機電解液に濡れないようにして投入し、5秒後に封口して、図1に示す構造の筒型の有機電解液二次電池を作製した。同様に作製した電池中の二酸化炭素量を測定したところ、電解液単位体積あたり約 $0.35$ モル/リットルの二酸化炭素が検出された。

#### 【0076】実施例10

リン酸トリメチルにNFBを $1.0$ モル/リットル溶解させて、有機電解液を調製し、これに二酸化炭素をバブリングさせて、電解液中に二酸化炭素を溶解させた。この有機電解液を用いた以外は、実施例9と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。電池中の二酸化炭素量は実施例9と同じであつた。

#### 【0077】実施例11

負極の炭素材料として、 $d_{002} = 3.42\text{\AA}$ 、 $L_c = 32\text{\AA}$ 、平均粒径 $= 12\mu\text{m}$ 、純度 $= 99\%$ 以上の特性を持った炭素材料を用いた以外は、実施例9と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。電池中の二酸化炭素量は実施例9と同じであつた。

#### 【0078】実施例12

有機電解液への二酸化炭素の溶解量を、 $0.1$ モル/リットルに変更した以外は、実施例9と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。なお、この電池では、電解液注入時に電池にドライアイスを投入しなかつた。

#### 【0079】実施例13

リン酸トリエチルとECとを体積比 $98:2$ で混合し、この混合溶媒にNFBを $1.0$ モル/リットル溶解させて、有機電解液を調製した。これに二酸化炭素をバブリングさせて、電解液中に二酸化炭素を溶解させた。この有機電解液を用いた以外は、実施例9と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。電池中の二酸化炭素量は実施例9と同じであつた。

【0080】上記の実施例9～13の各有機電解液二次電池について、 $35\text{mA}$ で電圧 $2.7\sim 4.1\text{V}$ の範囲で充放電させ、1サイクル目の放電容量を調べた。その結果は、下記の表3に示されるとおりであつた。

#### 【0081】

#### 【表3】

表3

	放電容量 (mAh)
実施例9	350
実施例10	210
実施例11	280
実施例12	310
実施例13	290

【0082】上記の表3の結果から明らかなように、有機電解液中に二酸化炭素を溶解させた実施例9～13の各有機電解液二次電池は、高い放電容量が得られており、二酸化炭素の溶解により高容量化が達成されるものであることがわかる。

【0083】つぎに、上記の実施例9～13の各有機電解液二次電池の火災に対する安定性を調べるため、有機電解液としてリン酸トリアルキル以外の通常の有機溶媒を用いたつぎの比較例2の有機電解液二次電池と対比して、下記の要領にて安全性試験を行つた。結果は、後記の表4に示されるとおりであつた。

#### 【0084】比較例2

1, 2-ジメトキシエタンとECとの体積比 $1:1$ で混合し、この混合溶媒にNFBを $1.0$ モル/リットル溶

解させて、有機電解液を調製した。この有機電解液を用い、これに二酸化炭素を溶解させることなく、そのまま電池組立に供した以外は、実施例9と同様にして、筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0085】＜安全性試験＞電池が高温に加熱されて、安全弁が作動した状態（すなわち、図1に示す電池において、電解液中からの溶媒の蒸発などにより、電池内部にガスが発生し、電池内圧が上昇して、可撓性薄板10が端子板12側に膨脹し、切刃12aに接触して、可撓性薄板10が破壊され、電池内部のガスがガス排出孔12bから電池外部に排出される状態）になったことを想定し、あらかじめ可撓性薄板10を破壊しておき、その状態で電池を $100^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、電池のガス排出孔12bに火を近づけて、引火するか否かを調べた。

【0086】

【表4】

表4

	安 全 性 試 験
実施例9	引 火 せ ず
実施例10	引 火 せ ず
実施例11	引 火 せ ず
実施例12	引 火 せ ず
実施例13	引 火 せ ず
比較例2	約40℃に加熱した時点で引火した

【0087】上記の表4の結果から明らかなように、有機電解液の溶媒として通常の有機溶媒を用いた比較例2の電池は、約40℃に加熱した時点で引火し燃え出したが、リン酸トリアルキルを主溶媒として用いた実施例9～13の各電池は、100℃まで加熱しても引火せず、火災に対して高い安全性を有していた。とくに、実施例1～4の電池の電解液の引火点は、200℃以上であつた。

【0088】

【発明の効果】この発明では、リン酸トリエステルを有機電解液の主溶媒として用いる一方、負極に炭素材料を用い、またその際に、負極炭素材料を特定の表面状態とし、さらに有機電解液中に二酸化炭素を溶解させたこと

により、安全性および貯蔵性にすぐれ、また閉路電圧、リテンション（充電容量と放電容量との差）、放電容量などの電池性能にすぐれた有機電解液二次電池を提供できる。

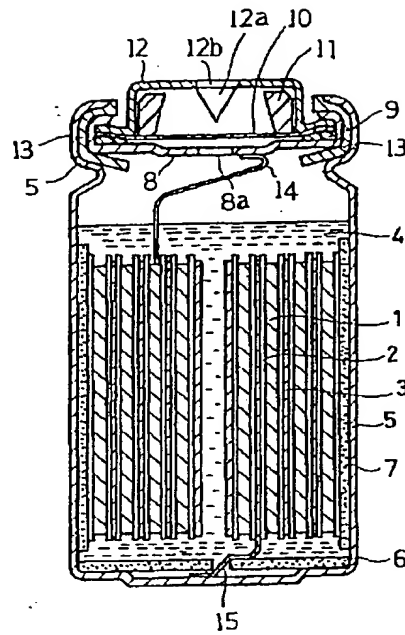
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の有機電解液二次電池の構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 有機電解液
- 5 電池ケース

【図 1】



- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1 : 正極    | 2 : 負極    |
| 3 : セパレータ | 4 : 有機電解液 |
| 5 : 電池ケース |           |

フロントページの続き

(72)発明者 川上 章

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マ  
クセル株式会社内